

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-049849

(43)Date of publication of application : 22.03.1984

(51)Int.Cl.

B01J 37/06

B01D 53/36

(21)Application number : 57-158011

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD  
MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 13.09.1982

(72)Inventor : ITO KAZUHIKO  
SUYAMA KOHEI  
KOBAYASHI TAKAFURU

## (54) REGENERATING METHOD OF POISONED DENITRATION CATALYST BY RINSING

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To activate and regenerate quickly a large amt. of poisoned catalysts in a short time by immersing the poisoned catalysts removed from the fixed bed of a catalytic reaction device by each unit of said catalyst into a tapping water tank and rinsing the catalysts.

**CONSTITUTION:** The denitration catalysts of honeycomb bodies or the like consists of the catalysts produced by coating catalytically active components consisting of ≥1 kinds among metallic oxides of Ti, V, W, etc. on the surface of a catalyst carrier consisting of alumina, mullite, etc. or catalyst produced by molding the mixture thereof is regenerated and activated by the following method. If the above-described denitration catalyst installed in the fixed bed of a catalytic reaction device are used for a long-time denitration treatment and have deteriorated catalytic activity owing to sticking of dust, etc., such poisoned catalyst is removed by each unit body from the fixed bed. The dust is removed from the catalyst preferably by compressed air or vacuum suction for every unit. The units are then immersed in a rising tank and water is run through the through-holes of the catalyst to rinse and remove the dust-components. Such units are immersed in the 2nd tapping water tank and the poisoning components such as alkali metal deposited or impregnated on or in the catalysts are dissolved out and the catalyst is thus activated.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑯ 日本国特許庁 (JP)  
⑰ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭59—49849

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 01 J 37/06  
B 01 D 53/36

識別記号  
102

厅内整理番号  
7624—4G  
7404—4D

⑯ 公開 昭和59年(1984)3月22日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全4頁)

④ 被毒脱硝触媒の水洗再生法

② 特 願 昭57—158011

② 出 願 昭57(1982)9月13日

⑦ 発明者 伊藤一彦  
瀬戸市西松山町215番地の59

⑦ 発明者 須山耕平  
長崎市飽の浦町1番2号三菱重  
工業株式会社長崎造船所内

⑦ 発明者 小林敬古

長崎市飽の浦町1番2号三菱重  
工業株式会社長崎造船所内

⑦ 出願人 日本碍子株式会社

名古屋市瑞穂区須田町2番56号

⑦ 出願人 三菱重工業株式会社  
東京都千代田区丸の内2丁目5  
番1号

⑨ 代理人 弁理士 杉村暁秀 外1名

明細書

1.発明の名称 被毒脱硝触媒の水洗再生法

2.特許請求の範囲

1. 触媒反応装置の固定床より外した被毒触媒のユニット体を流水槽中に浸漬して、被毒触媒のユニット体毎に水洗処理することを特徴とする被毒脱硝触媒の水洗再生法。
2. 被毒触媒がハニカム構造よりなるハニカム触媒であり、そのハニカム触媒の貫通孔中に水を貯留して水洗処理する特許請求の範囲第1項記載の被毒脱硝触媒の水洗再生法。

3.発明の詳細な説明

本発明は固定床式触媒反応装置に充填された脱硝触媒が、長期間の使用により触媒活性が低下した場合に、迅速にその被毒触媒の触媒活性を賦活再生する被毒脱硝触媒の水洗再生法に関するものである。

ハニカム状、格子状等の触媒を使用した固定床式の乾式排煙脱硝装置は、構造が簡単でダストによる目詰り等が少なく、しかも高脱硝率が得られ

るところから、近年電力用大掛ボイラをはじめとする各種産業用ボイラ等の多くの燃焼がより排出される燃焼排ガス中の排煙脱硝装置として使用されている。

中でも特に大容量の排ガスを取扱う火力用大型ボイラ等に用いられる脱硝装置は、数百<sup>3</sup>の触媒床を必要とするところから、その取扱いを容易にするため数<sup>4</sup>単位の触媒を格内に収納してユニット体を形成し、それにより取扱いの簡素化を計るなどして、最近特に多く用いられるようになつた。

しかしながら、このような乾式排煙脱硝装置に多く使用されている脱硝触媒も、長期間の使用により排ガス中に含まれるダストが触媒表面に付着すると、ダスト中に含まれるアルカリ金属等の被毒成分が触媒成分と化学的に反応結合し、触媒活性が低下し、ボイラ等の安全操作に支障をきたすことがある。そして、この脱硝触媒の活性低下は、化学的な反応結合によるものであるため、触媒表面の付着ダストを単に圧縮空気等で吹き払う等の

触媒を持たなければならぬ等、実用上多くの問題点があつた。

本発明は、従来のこのような欠点や問題点を解決した迅速かつ短期間に大量の被毒触媒を賦活再生処理できる被毒脱硝触媒の水洗再生法に関するものであり、触媒反応装置の固定床より外した被毒触媒のユニット体を流水槽中に浸漬して、被毒触媒のユニット体毎に水洗処理する被毒脱硝触媒の水洗再生法である。

本発明の構成をさらに詳しく説明すれば、アルミニナ、マライト、コージライト等よりなる触媒担体の表面に、Ti, V, W, Mo, Cr, Ni, Fe, Zr, Mn, Sn, Zn, Cu, Co 等の金属性酸化物の 1 個以上よりなる触媒活性成分を被毒した触媒、あるいはこれらの混合物を成形した触媒等よりなる触媒形状がハニカム状、格子状、パイプ状、プレート状、好ましくはハニカム状よりなる脱硝触媒が、格内に収納されて 1~3 m<sup>3</sup> 程度のユニット体に形成され、そのようなユニット体が触媒反応装置の固定床に多数樹立された状態で長時間の脱

方法では完全な活性の回復が得られないものである。従つて、被毒にともなう活性の低下が認められると、新たな触媒と交換する等の対策がとられているが脱硝触媒は極めて高価なものであるので、故年々に新しいものに取り替えることは運転費の増大および劣化触媒の廃却処理などに大きな問題がある。

このため最近になり被毒脱硝触媒の再生法がいろいろ研究され、種々提案されている。中でも、被毒脱硝触媒を H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HOI 等の水浴液中で水洗処理することが提案されている。

しかしながら、前記のように数百 m<sup>3</sup> にもおよぶ電力用大型ボイラ等に使用されるような脱硝装置においては、通常ユニット体に収納されている脱硝触媒を单一触媒体に解体して水洗賦活再生処理を行い、しかし後再びユニット体に収納しなおして固定床に設置することは、極めて多大の工数や人件費を要するため、毎年行なわれる 1 ヶ月程度の定期検査中にこのような水洗再生処理を行なうことは実用上不可能であり、結果的には予備の

硝処理に使用されて、ダスト等の付着により、触媒活性の低下が認められると、その被毒触媒を各ユニット単位毎に固定床より取り外し、ユニット体毎に好ましくは圧縮空気あるいは真空吸引により付着ダストを取り除く。しかし後そのユニット体を貯水槽中に浸漬し、触媒の貫通孔中に水を貯流させてダスト分を水洗除去する。この場合、第 1 の水槽中の水洗時間は 80 秒~30 分程度でよい。

このように付着ダストを除去した後、触媒に付着した水滴をエアブローあるいは潤滑水等で除去し、ユニット体を第 2 の流水槽中に浸漬し、触媒に付着含浸しているアルカリ金属等の被毒成分を溶出させる。なお、この場合、水の流动方向とユニット体のガス流れ方向とが平行になるよう浸漬し、例えばハニカム状触媒では貫通孔内に水を貯流させる。また、流通する水の流速は 0.01 m/s 以上であればよいが、望ましくは 0.05 m/s 以上であれば触媒表面での被毒物質の溶出効率に優れ、再生の効果も高い。

また、水洗時間は 30 分~120 分間行ない、被毒触媒の劣化程度によって水洗時間を調整する。

さらに、水洗に使用する水には若干の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HOI, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 等を含んでいてもよいが、被毒成分となる K, Na 等のアルカリ金属イオンを 0.5 g/ℓ 以上含んでいてはならない。そして水洗後は圧縮空気、あるいは熱風等により、できるだけ付着水を除去し乾燥を行なう。

次に本発明の効果を実験例に基づいて説明する。

マライト触媒担体に、 TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub> よりなる活性物質を担持した、ハニカム形状よりなる单一触媒体の貫通孔断面形状が四角形で貫通孔の大きさが 5 mm よりなる外形寸法が 150 mm × 150 mm、長さ 500 mm のハニカム触媒を 150 本充填して、容積 1.7 m<sup>3</sup> のユニット体を多数つくり、 LS 蒸油燃火力発電所ボイラの排煙脱硝装置に 1 年間使用して、触媒活性の低下した被毒触媒を用意した。

そしてこの被毒脱硝触媒をユニット体毎に真空抽除機にてダストを除去した後、触媒容器と水洗水槽の比率が 1:4 の第 1 の水槽中で 10 分間水

洗して、付着ダストを除去し、かかる後、第2槽中にユニット体毎に入れて、第1表に記載の水洗、水質及び流速の条件下で60分間水洗処理を行なつた。なお比較のために、ユニット体を解体し、单一触媒体1個1個を同様に水洗処理したものについても行つた。

そしてこれらの水洗処理後の触媒について、アンモニアの存在下で380°Cの排ガスを流して脱硝特性を比較測定した。なお測定時のガス組成はNO<sub>x</sub> 1.20 ppm、NH<sub>3</sub> 1.20 ppm、O<sub>2</sub> 4 vol %、CO<sub>2</sub> 11 vol %、H<sub>2</sub>O 10 vol %、残部N<sub>2</sub>であつた。その結果を第1表に示す。

なお、この再生処理に要する時間(1人当たりの所要時間)についても比較し第1表に合せ記載した。

第 1 表

	試験番号	水洗単位	水洗水質	流通速度 (m/s)	劣化後脱硝率(%)	賦活後脱硝率(%)	1ユニット体当たり 所要時間(hr/人)
本 実 験 例	1	ユニット体	工水	1.0	90.8	96.4	12
	2	ユニット体	工水	0.5	90.7	96.6	12
	3	ユニット体	工水	0.1	90.9	96.2	12
	4	ユニット体	工水	0.02	90.6	95.4	12
	5	ユニット体	工水	0.01	90.7	95.8	12
	6	ユニット体	工水+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5%	0.5	91.1	96.8	12
比較 例	7	解体	工水	0.5	91.2	96.8	32
	8	解体	工水	0	91.1	95.8	32
	9	解体	工水+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5%	0.5	90.5	96.4	32

註:- 表中工水は工業用水を示す

第1表の結果からも明らかとなおり、本発明法によれば、被毒触媒の再生に要する時間が従来法の半分以下となり、迅速かつ安価に高脱硝率まで簡単に再生処理できるものである。

以上述べたとおり、本発明によれば、固定床式の触媒反応装置に設置された触媒ユニット体を解体することなく被毒触媒の再生処理ができるものであり、特に火力発電所のボイラー排ガスの脱硝触媒装置のような数百m<sup>3</sup>にも及ぶ大量の被毒触媒も極めて短時間に安価に賦活再生処理ができるものであり、産業上有用な脱硝触媒の再生法である。

特許出願人 日本碍子株式会社

同 出願人 三菱重工業株式会社

代理人弁理士 杉 村 晓 理事  
秀吉

同 弁理士 杉 村 興 作成者  
吉